

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009182504 **Image available**
WPI Acc No: 1992-309940/199238
XRAM Acc No: C92-137639
XRPX Acc No: N92-237247

Magnetic toner, used in image formation - contains binder resin, charge control agent, magnetic powder and surface-modified fine silica powder

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: AKASHI Y; JO Y; TAYA M; UCHIYAMA M; UNNO M

Number of Countries: 008 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 503861	A1	19920916	EP 92301953	A	19920306	199238 B
CA 2062382	A	19920909	CA 2062382	A	19920306	199248
JP 5066608	A	19930319	JP 9247058	A	19920304	199317
US 5480755	A	19960102	US 92846902	A	19920306	199607
			US 94293115	A	19940819	
JP 2633130	B2	19970723	JP 9247058	A	19920304	199734
EP 503861	B1	19970730	EP 92301953	A	19920306	199735
DE 69221177	E	19970904	DE 621177	A	19920306	199741
			EP 92301953	A	19920306	
KR 9514869	B1	19951216	KR 923813	A	19920307	199904
KR 9514870	B1	19951216	KR 923813	A	19920307	199904
			KR 9532547	A	19950929	
KR 9514872	B1	19951216	KR 923813	A	19920307	199904
			KR 9532536	A	19950929	
CA 2062382	C	19991123	CA 2062382	A	19920306	200015

Priority Applications (No Type Date): JP 9167752 A 19910308; JP 9167751 A 19910308

Cited Patents: EP 270063; FR 2569874; FR 2635882

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 503861	A1	E	30	G03G-009/097	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
CA 2062382	C	E		G03G-009/083	
JP 5066608	A		19	G03G-009/08	
US 5480755	A		16	G03G-009/083	Cont of application US 92846902
JP 2633130	B2		20	G03G-009/08	Previous Publ. patent JP 5066608
EP 503861	B1	E	35	G03G-009/097	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
DE 69221177	E			G03G-009/097	Based on patent EP 503861
KR 9514870	B1			G03G-009/097	Div ex application KR 923813
KR 9514872	B1			G03G-009/097	Div ex application KR 923813
CA 2062382	A			G03G-009/083	
KR 9514869	B1			G03G-009/097	

Abstract (Basic): EP 503861 A

A magnetic toner comprises magnetic resin particles contg. at least a binder resin, a charge control agent and a magnetic powder, and a surface-modified fine silica powder. The silica powder is treated with a hydrophobicising agent. The powder has a specific surface area of not less than 180 m²/g, a hydrophobicity of 60-95% and a bulk density of 35-49 g/l.

Also claimed are: i) an image forming method; ii) the fine silica powder; and iii) the prodn. of the fine silica powder.

The binder resin pref. comprises a styrene-acrylic copolymer opt. having a carboxyl gp., a vinyl copolymer or a polyester resin. The magnetic particles contain a charge control agent in an amt. 0.1-10 wt.% based on the binder resin. The magnetic resin particles contain azo type metal complex, pref. of formula (I), where M = Sc, Ti, Cr, Co, Ni, Mn or Fe; Ar = aryl gp., opt. substd.; X, X', Y and Y' = -S-, -O-, -CO-, -NH- or -NR-; R = 1-4C alkyl; and Ka(+) = H ion, Na ion, K ion, ammonium ion or an organic ammonium ion.

USE/ADVANTAGE - The magnetic toner is used in a developer for the

development of electrostatic image to convert the electrostatic image to a visible range in image forming methods using electrophotography, static recording, and static printing. It is suitable for high-speed image formation.

ni

Dwg.2/2

Abstract (Equivalent): EP 503861 B

A process for producing surface-modified fine silica particles comprising the steps of mixing 100 pts. by wt. of fine silica particles having a specific surface area of not less than 300 m²/g., a water content of from 0.5-5% by wt. and a bulk density of not more than 40 g/l. and from 15-25 pts. wt. of hexamethyldisilazane and heating the fine silica particles mixed with hexamethyldisilazane at a temperature not lower than the boiling point of hexamethyldisilazane to give surface-modified fine silica particles having a specific surface area of not less than 180 m²/g., a hydrophobicity of from 60-95% and a bulk density of from 35-49 g/l.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5480755 A

The magnetic toner comprises magnetic resin particles contg. at least a binder resin, a charge control agent and a magnetic powder, and a surface-modified fine silica powder. The surface-modified fine silica powder is a fine silica powder prim. treated with hydrophobicising agent. The surface-modified fine silica powder has a specific surface area of not less than 180 m²/g, a hydrophobicity of 60 - 95% and a bulk density of 35 - 49 g/l. The surface-modified fine silica powder comprises a hydrophobic fine silica powder prepd.:

mixing 100 parts by wt. of a fine silica powder having a specific surface area of not less than 300 m²/g, a water content of from 0.5% by wt. to 5% by wt. and a bulk density of not more than 40 g/l and 15 to 25 parts by wt. of hexamethyldisilazane; and

heating the fine silica powder mixed with the hexamethyldisilazane at a temp. not lower than the boiling point of the hexamethyldisilazane.

Dwg.1/2

Title Terms: MAGNETIC; TONER; IMAGE; FORMATION; CONTAIN; BIND; RESIN; CHARGE; CONTROL; AGENT; MAGNETIC; POWDER; SURFACE; MODIFIED; FINE; SILICA ; POWDER

Derwent Class: A89; E12; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/083; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): C01B-033/14; C01B-033/146;

G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E05-L; E31-P01; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0006 0008 0224 0231 0241 0250 0306 0307 0488 0496 0531

0787 1124 1306 1384 1418 2007 2008 2019 2028 2066 2106 2116 2122 2196

2198 2272 2276 2318 2326 2332 2344 2382 2394 2478 2806 2807 2808 2814

3003 3035 3151 3153

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 029 031 034 04- 041 046 047 05- 050 055 056 074 081 13- 229 231
244 245 264 266 267 27& 311 316 318 324 355 359 368 371 376 38- 386
392 394 402 405 417 466 467 58& 609 643 658 659 679 691 720 725

002 014 029 031 034 04- 041 046 047 05- 050 051 055 056 066 067 074 076
081 104 105 128 13- 155 157 229 231 244 245 264 266 267 27& 28& 311
316 318 324 355 359 368 371 376 38- 386 392 394 402 405 417 44& 466
467 58& 609 643 658 659 679 688 691 720 722 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720
M782 M903 M904 M910 Q348 Q611 R022 R043 R01694-M R01694-P

02 B414 B720 B732 B744 B831 M210 M211 M250 M283 M320 M411 M510 M520
M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q348 Q611 R022 R043 R04617-M

Derwent Registry Numbers: 0610-U; 0899-U; 1694-P; 1694-U; 5075-U

Specific Compound Numbers: R01694-M; R01694-P; R04617-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-66608

(43) 公開日 平成5年(1993)3月19日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

9/083

9/087

7144-2H

G 0 3 G 9/08

3 7 5

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7(全19頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-47058

(22) 出願日 平成4年(1992)3月4日

(31) 優先権主張番号 特願平3-67751

(32) 優先日 平3(1991)3月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-67752

(32) 優先日 平3(1991)3月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 内山 正喜

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 明石 恭尚

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 城 嘉宜

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 健一

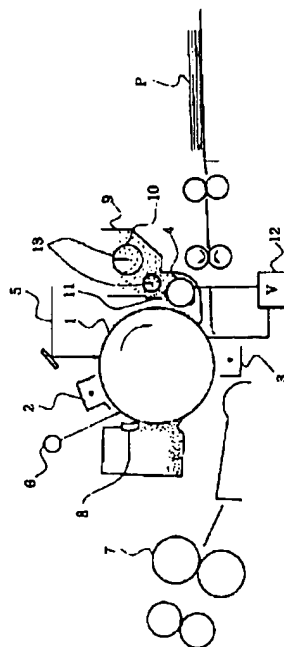
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー、画像形成方法、表面改質シリカ微粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高速複写機用現像剤で使用しても、安定した帯電量をトナーに与え、耐久にともなう弊害を引き起こさない表面改質シリカ微粉末を含有する磁性トナー及び画像形成方法を提供することにある。更に、高速複写機用現像剤で使用しても、安定した帯電量をトナーに与え、耐久にともなう弊害を引き起こさない表面改質シリカ微粉末及びその製造方法を提供することにある。

【構成】 疎水化処理剤によって処理されたシリカ微粉末であって、該シリカ微粉末は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、60乃至95%の疎水率及び3.5乃至4.9 g/lの嵩密度を有する表面改質シリカ微粉末及び磁性樹脂粒子を含有する磁性トナーである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、帯電制御剤及び磁性粉を含有する磁性樹脂粒子、及び表面改質シリカ微粉末を有する磁性トナーにおいて、

該表面改質シリカ微粉末は、疎水化処理剤によって処理されたシリカ微粉末であって、該シリカ微粉末は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、60乃至95%の疎水率及び35乃至49 g/lの嵩密度を有することを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 疎水化処理剤は、ヘキサメチルジシラザンであることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項3】 アモルファスシリコンドラムをコロナ帯電器によって帯電し；露光によってアモルファスシリコンドラムに静電潜像を形成し；現像スリーブ上の磁性トナーを使用して静電潜像を現像して磁性トナー像を形成し；アモルファスシリコンドラム上の磁性トナー像を転写材へ転写し；転写材上の磁性トナー像を定着する画像形成方法において、

疎水化処理剤で処理された表面改質シリカ微粉末であり、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、60乃至95%の疎水率を有し且つ35乃至49 g/lの嵩密度を有する表面改質シリカ微粉末と、

少なくとも結着樹脂、帯電制御剤及び磁性粉を含有する磁性樹脂粒子と、

を有する磁性トナーで静電潜像を現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 疎水化処理剤がヘキサメチルジシラザンである請求項3の画像形成方法。

【請求項5】 疎水化処理剤によって処理されたシリカ微粉末であって、該シリカ微粉末は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、60乃至95%の疎水率及び35乃至49 g/lの嵩密度を有することを特徴とする表面改質シリカ微粉末。

【請求項6】 疎水化処理剤はヘキサメチルジシラザンであることを特徴とする請求項5に記載の表面改質シリカ微粉末。

【請求項7】 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、0.5乃至5重量%の水分含有量及び40 g/l以下の嵩密度を有するシリカ微粉末原体100重量部にヘキサメチルジシラザンを15乃至25重量部混合し、ヘキサメチルジシラザンの沸点以上で該シリカ微粉末原体を処理し、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、60乃至95%の疎水率及び35乃至49 g/l嵩密度を有する表面改質シリカ微粉末を製造することを特徴とする表面改質シリカ微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための静電荷現像用現像剤に含まれる、少な

くとも磁性樹脂粒子及び表面改質シリカ微粉末を有する磁性トナー及び該磁性トナーを使用する画像形成方法に関するものであり、特に静電荷像担持体としてアモルファスシリコンドラムを使用する高速画像形成に好適な磁性トナーに関するものである。

【0002】 更に、本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための静電荷現像用現像剤の添加剤として好ましく使用される表面改質シリカ微粉末及びその製造方法に関するものである。特に、本発明は、静電荷像担持体としてアモルファスシリコンドラムを使用する高速画像形成システムに使用される現像剤の添加剤として好適な表面改質シリカ微粉末及びその製造方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】 従来、電子写真法における画像形成方法として、静電荷像担持体として感光体ドラムを使用し、コロナ帯電手段の如き帯電手段によって感光体ドラム表面を一様に帯電させた後、画像露光して感光体ドラム表面に静電荷潜像を形成し、磁性トナーを有する現像剤を使用してジャンピング現像法または磁気ブラシ法の如き現像方法により該静電荷潜像を現像することによって感光体ドラム表面にトナー画像を形成し、更に記録部材上にトナー画像を転写し、定着する方法が一般的な方法として知られている。

【0004】 感光体表面の静電荷潜像を顕像化するための現像剤としては、欲粉若しくはフェライト粉の如き磁性キャリア及び、樹脂及び着色剤を有するトナーを混合した二成分系現像剤と、キャリアを用いない一成分系現像剤とが知られている。

【0005】 二成分系現像剤を使用する現像方法においては、トナーとキャリアとの混合比（二成分系現像剤におけるトナー濃度）によってトナー画像の品質が大きく左右され、現像剤中のトナー濃度を常時一定になるように制御しなければならないという煩雑さがある。

【0006】 一方、樹脂及び磁性粉を主成分とする磁性トナーを使用する一成分系現像方法においては、前記二成分系現像方式と比較すると、トナー濃度を一定に維持する装置が必要なく、使用が容易であり、現像装置の小型化が可能という利点がある。

【0007】 磁性トナーを有する一成分系現像剤を使用する方法においては、磁性トナーの帯電量の増加に伴い、磁性トナーの凝集現象が徐々に顕在化すると、現像剤担持体であるスリーブ上に薄層でコートされなければならない現像剤がスリーブ上に著しく厚くコートされ、背景カブリを生じ易くなる傾向がある。特に、毎分50枚を越えるような高速複写機ではこのような問題が発生し易い。

【0008】 このような問題を解決するために、特開昭55-120041号公報において、絶縁性磁性トナー

にトリメチルシロキシル基を有するpH7以上の二酸化ケイ素微粒子（疎水性シリカ微粉末）を含有させる方法が提案されている。このような疎水性シリカ微粉末を添加することにより、絶縁性磁性トナーの帯電量の増加が制御される傾向にはあるが、高速複写機では低温下で帯電量が増加し、画像濃度の低下や背景カブリ等の問題を生じる場合があった。

【0009】疎水化処理を施されたシリカ微粉末は、疎水化処理時に凝集物を生じ易く、その際、数百 μm の凝集物が形成されることもある。このような凝集物はトナーの帯電性を阻害してトナーの帯電量の低下を招く。更に、このような大きな粒径の凝集物は比表面積（ m^2/g ）が非常に小さく、トナーとの相互作用が著しく弱いので、トナー粒子から離れ易く、凝集物が単独で現像器から飛散しやすい。

【0010】飛散したシリカ凝集物は、比重が小さいので複写機内の気流に従って、複写機内を飛翔し、コロナ帯電用の放電ワイヤーに到達し、帯電器のワイヤーに汚れを生ずる。ワイヤーの汚れの生じた部分はコロナ放電が弱く、コロナ帯電器の帯電分布が不均一となり、画像に濃度ムラを生じやすい。シリカによるワイヤー汚れは、一成分系現像剤に特有な問題ではなく、二成分系現像剤においても同じように発生する問題である。特開昭60-107036号公報にはシリカ微粉末による放電ワイヤー汚れを改善する方法として、シリカ微粉末の嵩密度を $3.0\text{g}/\text{l}$ 以下にして、現像剤中への添加量を減らし、大量に添加した場合に生ずる弊害を軽減緩和する方法が記載されている。しかしながら、この方法は弊害を軽減するには有効であるが、シリカ微粉末の添加により生ずる放電ワイヤーの汚れは、本質的にはまだ残っており、数万枚の繰り返し複写により、放電ワイヤーに汚れが発生する。

【0011】特に、感光体としての耐久性に優れたアモルファスシリコンは高速複写機用の感光体ドラムとして秀でているが、所定の暗部表面電位を維持するためには、他の感光体と比較して、 $500\mu\text{A}$ を超える大容量のコロナ放電電流が必要であり、シリカ微粉末による放電ワイヤー汚れが発生し易い傾向にある。

【0012】以上述べてきたように、高速複写機用現像剤に用いることが可能な耐久性に優れたシリカ微粉末が待望されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題点を解決した磁性トナーを提供することを目的とする。

【0014】本発明は、高速複写機用現像剤として使用しても、安定した帯電量を有し、放電ワイヤー汚れ等の多数枚耐久にともなう弊害を引き起こさない表面改質シリカ微粉末を含有する磁性トナー及び該磁性トナーを使用する画像形成方法を提供することを目的とする。

【0015】更に、本発明は、上記の従来の問題点を解決した表面改質シリカ微粉末及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】更に、本発明は、高速複写機用現像剤の添加剤として使用しても、安定した帯電量をトナーに与え、放電ワイヤー汚れ等の耐久にともなう弊害を引き起こさない表面改質シリカ微粉末及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

10 【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂、帯電制御剤及び磁性粉を含有する磁性樹脂粒子、及び表面改質シリカ微粉末を有する磁性トナーにおいて、該表面改質シリカ微粉末は、疎水化処理剤によって処理されたシリカ微粉末であって、該シリカ微粉末は、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、 60 乃至 95% の疎水率及び 3.5 乃至 $4.9\text{g}/\text{l}$ の嵩密度を有することを特徴とする磁性トナーに関する。

20 【0018】更に、本発明は、アモルファスシリコンドラムをコロナ帯電器によって帯電し；露光によってアモルファスシリコンドラムに静電潜像を形成し；現像スリーブ上の磁性トナーを使用して静電潜像を現像して磁性トナー像を形成し；アモルファスシリコンドラム上の磁性トナー像を転写材へ転写し；転写材上の磁性トナー像を定着する画像形成方法において、疎水化処理剤で処理された表面改質シリカ微粉末であり、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、 60 乃至 95% の疎水率を有し且つ 3.5 乃至 $4.9\text{g}/\text{l}$ の嵩密度を有する表面改質シリカ微粉末と、少なくとも結着樹脂、帯電制御剤及び磁性粉を含有する磁性樹脂粒子とを有する磁性トナーで静電潜像を現像することを特徴とする画像形成方法に関する。

30 【0019】更に、本発明は、疎水化処理剤によって処理されたシリカ微粉末であって、該シリカ微粉末は、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、 60 乃至 95% の疎水率及び 3.5 乃至 $4.9\text{g}/\text{l}$ の嵩密度を有することを特徴とする表面改質シリカ微粉末に関する。

【0020】更に、本発明は、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、 0.5 乃至 5 重量%の水分含有量及び $4.0\text{g}/\text{l}$ 以下の嵩密度を有するシリカ微粉末原体 100 重量部にヘキサメチルジシラザンを 15 乃至 25 重量部混合し、ヘキサメチルジシラザンの沸点以上で該シリカ微粉末原体を処理し、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、 60 乃至 95% の疎水率及び 3.5 乃至 $4.9\text{g}/\text{l}$ の嵩密度を有する表面改質シリカ微粉末を製造することを特徴とする表面改質シリカ微粉末の製造方法に関する。

【0021】以下、本発明を具体的に説明する。

50 【0022】本発明者らは、鋭意研究を行なった結果、磁性トナーに磁性樹脂粒子と共に含まれる、表面改質シリカ微粉末に特定の比表面積と嵩密度を有したシリカ微粉末原体を特定量の疎水化処理剤、特にヘキサメチルジシラザンで処理すると、放電ワイヤーの汚れの原因とな

るような、解砕工程や外派工程によっても解れないような強固に固まった凝集物を含有することのない特定の物性を有する表面改質シリカ微粉末を有する磁性トナーが得られることを見出した。

【0023】本発明においては、表面改質シリカ微粉末の製造時に使用する、シリカ微粉末の原体の比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすることが必要であり、これによって処理時のシリカ微粉末の凝集物の発生を防止することの出来る、比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面改質シリカ微粉末を得ることが出来る。該シリカ微粉末原体の比表面積は、好ましくは 350 乃至 $500\text{ m}^2/\text{g}$ にすることであり、これによって現像剤の流動性及び耐久性を更に向上させることが出来る比表面積 200 乃至 $320\text{ m}^2/\text{g}$ を有する表面改質シリカ微粉末を得ることが出来る。該シリカ微粉末原体の比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、処理時に凝集物を生じ易くなり得られる表面改質シリカ微粉末の比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすることが難しい。

【0024】本発明に係る微粉末の比表面積は、以下の方法によって算出された値である。

【0025】比表面積

BET法に従って、試料表面に窒素ガスを吸着させ、マノメーターの差圧から吸着量を求め、比表面積を算出する。

【0026】更に、本発明においては、表面改質シリカ微粉末の製造時に使用するシリカ微粉末の原体の嵩密度を 40 g/l 以下にすることが好ましく、これによってシリカ微粉末の原体中に凝集物が生じずらくなり、処理時にも凝集物の形成を抑えることが出来、得られる表面改質シリカ微粉末の嵩密度を 35 乃至 49 g/l に良好にすることが出来る。該シリカ微粉末原体の嵩密度が 40 g/l を超える場合、シリカ微粉末の原体内に凝集物が生じやすい。このような凝集物を含むシリカ微粉末原体を処理すると、原体中の凝集物が処理時に解されないで、そのまま残り、放電ワイヤー汚れの原因となりやすい。取り扱い上、嵩密度 20 g/l 以上のシリカ微粉末原体を使用するのが好ましい。

【0027】本発明に係る微粉末の嵩密度は以下の方法によって得られた値である。

【0028】嵩密度

100 ml のメスシリンダーに、紙の上の試料をゆっくり加えて 100 ml になるようにする。この場合、紙を叩いたりしない。試料を加える前と後のメスシリンダーの重量差を求め次式によって嵩密度を算出する。

嵩密度 (g/l) = 試料の重量 (g) $\times 10$

【0029】ヘキサメチルジシラザンをシリカ微粉末原体 100 重量部に対して 15 乃至 25 重量部用いてシリカ微粉末を処理することによって、凝集物の少ない、本発明で必要とする特性を有する表面改質シリカ微粉末が得られる。ヘキサメチルジシラザンを 15 重量部より少

なくすると、シリカ微粉末の表面改質が不十分となり、高温環境下でトナーの帯電量が低下し、湿度低下を生じやすくなる。他方、ヘキサメチルジシラザンの添加量を 25 重量部より多くすると、ヘキサメチルジシラザンがシリカ微粉末に対して過剰となり凝集物を生じ、放電ワイヤー汚れを生じ易くなる。更に、ヘキサメチルジシラザンが 25 重量部より多い場合、表面改質シリカ微粉末の比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ より少なくなり、高速複写機用トナーとして必要とされる流動性を耐久中に維持出来ずらくなり、背景カブリが発生しやすく、ライン画像の再現性が低下しやすく、特にトナーのトビチリが発生しやすくなる。

【0030】シリカ微粉末原体中に含まれている水分により、ヘキサメチルジシラザンとシリカ微粉末の表面のシラノール基との反応が促進されるので、該水分の量によって表面改質シリカ微粉末の疎水率をコントロールすることが可能となることを本発明者らは見出した。

【0031】シリカ微粉末原体の水分含有量を 1 乃至 5 重量%にすることによって、ヘキサメチルジシラザンで処理した表面改質シリカ微粉末の疎水率を 60 乃至 95% の範囲に良好に調整することが出来る。より好ましくは、該水分含有量を 0.7 乃至 3 重量%にすることであり、これによって表面改質シリカ微粉末の疎水化率を 70 乃至 90% の範囲にすることが出来、より現像性及び耐久性に優れた現像剤が得られる。

【0032】該シリカ微粉末原体の水分含有量が 0.5 重量%より少ない場合、ヘキサメチルジシラザンとシリカ微粉末表面のシラノール基との反応が不十分であり、処理した表面改質シリカ微粉末の疎水率が 60% より小さくなりやすい。一方、該シリカ微粉末原体の水分含有量が 5 重量%より多い場合、ヘキサメチルジシラザンによるシリカ微粉末表面の改質が進み過ぎ、処理した表面改質シリカ微粉末の疎水率が 95% より大きくなる傾向が高い。

【0033】本発明に係る表面改質シリカ微粉末の疎水率は、以下の方法によって得られた値である。

【0034】疎水率試験

試料 1 g を分液ロートに計り取り、これに純水 100 ml を加えて栓をし、ターブラミキサーで 10 分間振とうする。振とう後、分液ロートをスタンドに掛け 10 分間静置する。静置後、下層の混合液 $20\sim 30\text{ ml}$ をロートから抜き取った後に、下層の混合液を 10 mm 石英セルに分取し、純水をブランクとして比色計にかけ、その透過率を疎水率とする。

【0035】上記シリカ微粉末原体から調製された本発明の表面改質シリカ微粉末の物性を以下の通りである。

【0036】本発明に係る表面改質シリカ微粉末は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することから、該表面積改質シリカ微粉末を磁性トナーと混合した場合、高速複写機用現像剤の流動性を多数枚耐久中にも良好な状態

に維持することが出来、背景カブリの少ないライン画像の再現性の優れた現像剤を得ることが出来る。表面改質シリカ微粉末の比表面積は、 200 乃至 $320\text{ m}^2/\text{g}$ であることが流動性の維持の面でより好ましい。

【0037】本発明の表面改質シリカ微粉末は、 3.5 乃至 4.9 g/l の高密度を有することから、放電ワイヤー汚れに優れた性能を示す。該表面改質シリカ微粉末の嵩密度が 3.5 g/l より小さい場合、現像特性及び耐久特性を満たすために必要とする量を磁性トナー中に添加した場合、磁性トナーの流動性が必要以上に向上し、磁性トナーの飛散が多く、放電ワイヤー汚れを生ずるようになり、更に、飛散トナーより転写部材の搬送部を汚染し、画像汚れも発生し易くなる。該表面改質シリカ微粉末の嵩密度が 4.9 g/l を超えると、得られた表面改質シリカ微粉末中の凝集物が多数存在し、放電ワイヤー汚れを発生するようになり、更に表面改質シリカ微粉末中の凝集物により、磁性トナーの帯電特性が疎外され、画像濃度低下を引き起こしやすい。

【0038】特に、表面改質シリカ微粉末の嵩密度が 3.8 乃至 4.5 g/l の範囲にあると、特に優れた性能の磁性トナーが得られる。

【0039】本発明の表面改質シリカ微粉末は、 6.0 乃至 9.5% の疎水率を有することから、優れた耐久特性を有する現像剤を得ることが出来る。好ましくは、 7.0 乃至 9.0% の疎水率を有することが良く、これによって現像特性及び耐久特性に優れた現像剤を得ることが出来る。

【0040】表面改質シリカ微粉末の疎水率が 6.0% より少ない場合には、磁性トナー中に添加した場合に、高温環境下で帯電性が低下し易く、画像濃度低下を生じることが出来る。該疎水率が 9.5% を超える場合には、表面改質シリカ微粉末の帯電量が多数枚耐久時、特に低温環境下での多数枚耐久時に増加し、背景カブリやライン画像のトビツリを生じやすく、更に帯電量が增大すると、画像濃度低下を招くようになる。

【0041】次に、本発明の表面改質シリカ微粉末の製造方法について説明する。 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、 0.5 乃至 5 重量%の水分含有量を有し、且つ 4.0 g/l 以下の嵩密度を有するシリカ微粉末原体を高速で攪拌しながらヘキサメチルジシラザンを所定量（シリカ微粉末原体 100 重量部に対して 1.5 乃至 2.5 重量部）滴下或いは噴霧して十分に混合する。このとき、ヘキサメチルジシラザンをアルコールの如き溶媒で希釈して処理することも出来る。混合分散した処理剤を含むシリカ微粉末原体はパウダリーキッドを形成しており、このパウダリーキッドを窒素雰囲気中でヘキサメチルジシラザンの沸点以上の温度（好ましくは、 150 乃至 250°C ）に加熱し、 0.5 乃至 5 時間、攪拌しながら還流する。その後、必要に応じて余剰の処理剤等を除去することも可能である。処理終了後、常温まで冷却す

ることによって本発明の表面改質シリカ微粉末を得ることが出来る。

【0042】本発明に係る表面改質シリカ微粉末の処理方法としては、ヘキサメチルジシラザンによるシリカ微粉末原体の処理をバッチ内で攪拌しながら行なうバッチ式処理方法が好ましく、バッチ式処理方法によって得られた表面改質シリカ微粉末は、均一に処理が施され、品質的にも安定したものが再現性良く得られる。

【0043】一方、気流中に分散したシリカ微粉末原体にヘキサメチルジシラザンを作作用させて処理する連続式処理方法もあるが、該連続式処理方法ではシリカ微粉末原体を均一に、更に過不足なく処理することが難しく、従って得られる表面改質シリカ微粉末は均一性に欠け、再現性も良くなく、処理が十分に行なわれにくいために経時変化もあり、あまり好ましくない。

【0044】嵩密度が 4.0 g/l 以下のシリカ微粉末の原体の調製方法としては、例えば市販の 7.0 g/l 前後の嵩密度を有するシリカ微粉末の原体を解砕処理の如き方法によって行なうことが出来るが、他の方法によるものの良いことは言うまでもない。嵩密度が 4.0 g/l 以下のシリカ微粉末であれば、いかなる方法で調製されたものでも良い。

【0045】水分含有率が 0.5 乃至 5 重量%のシリカ微粉末の原体の調製方法としては、例えば市販の 0.5 乃至 5 重量%前後の水分含有率を有するシリカ微粉末の原体を加温または乾燥等の方法によって行なうことが出来るが、他の方法によるものでも良いことは言うまでもない。水分含有率が 0.5 乃至 5 重量%のシリカ微粉末であれば、いかなる方法によるものでも良い。

【0046】前記の本発明に係る表面改質シリカ微粉末を結着樹脂、荷電制御剤及び磁性粉を含有する磁性樹脂粒子に添加して磁性トナーを調製した場合には、表面改質シリカ微粉末に凝集物が生じていないか或いは生じている量が少なく、かつ適当な疎水率を有していることから、表面改質シリカ微粉末と磁性樹脂粒子との相互作用が強くなり、表面改質シリカ微粉末の磁性樹脂粒子からの遊離が押えられ、放電ワイヤー汚れ抑制が著しく向上し、更に耐久時及び各種環境下での画像濃度等の画像再現性も向上する。

【0047】表面改質シリカ微粉末は、磁性トナーを基準にして 0.05 〜 5 重量%（好ましくは、 0.1 〜 4 重量%）添加するのが良い。

【0048】次に、本発明に係る磁性樹脂粒子について説明する。

【0049】磁性樹脂粒子に含まれる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- p -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- p -クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン

共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスが挙げられる。これらは単独或いは混合して用いられる。

【0050】本発明においては、これらの樹脂の中でも、スチレン-アクリル系共重合体が好ましく用いられ、該スチレン-アクリル系共重合体の中でも、カルボキシル基を含有するビニル系モノマーを含む共重合体が特に好ましい。

【0051】カルボキシル基を有するビニル系モノマーとしては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエ

ステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステルが挙げられる。更に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物；該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルが挙げられる。

【0052】これらの中でもマレイン酸構造、フマル酸構造、またはコハク酸構造をもつモノマーが特に好ましい。

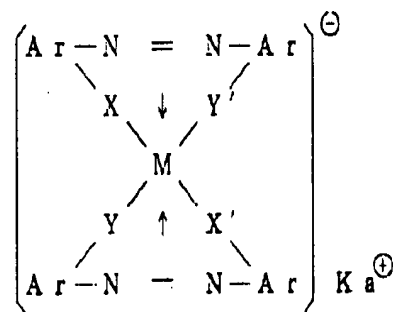
【0053】本発明の磁性樹脂粒子に含まれる荷電制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で前述した様なモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体がある。ほかに、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0054】これらの中でも、次に示す一般式〔I〕で表わされるアゾ系金属錯体及び〔I〕で表わされる塩基性有機金属錯体のような荷電制御剤が好ましい。

【0055】

〔外1〕

〔I〕（アゾ系金属錯体）



（式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のMとしては、Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、MnまたはFeがあげられる。Arはアリール基であり、フェニル基またはナフチル基があげられ、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基がある。X、X'、Y及びY'は、-S-、-O-、-CO-、-NH-または-NR-（Rは炭素数1~4のアルキル基）を示す。

【0056】

〔外2〕

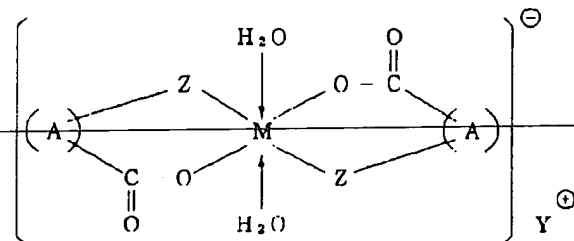


は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウムまたは有機アンモニウムを示す。）

【0057】

〔外3〕

〔I I〕 (塩基性有機酸金属錯体)



〔式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のMとしてはSc、Ti、V、Cr、Co、Ni、MnまたはFeが挙げられる。Aは、

〔0058〕

〔外4〕

*

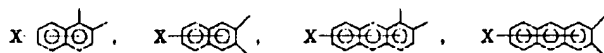


(アルキル基の如き置換基を有していても良い)、

〔0059〕

〔外5〕

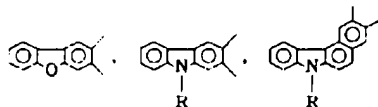
*



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキルの如き置換基を示す) 及び

〔0060〕

〔外6〕



(Rは、水素原子、C₁ ~ C₁₀のアルキルまたはアルケニル基)を表わす。

〔0061〕

〔外7〕

※



20 は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウムまたは有機アンモニウムを示す。Zは、-O-或いは

〔0062〕

〔外8〕



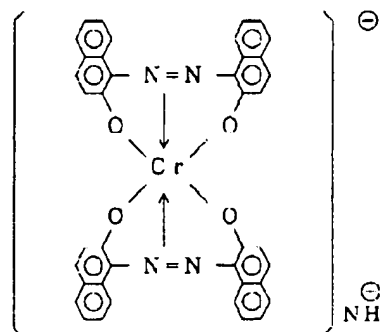
を示す。) 一般式〔I〕で表わすアゾ系金属錯体の具体的な化合物例を以下に示す。

〔0063〕

〔外9〕

※

錯体〔I〕-1



〔0064〕

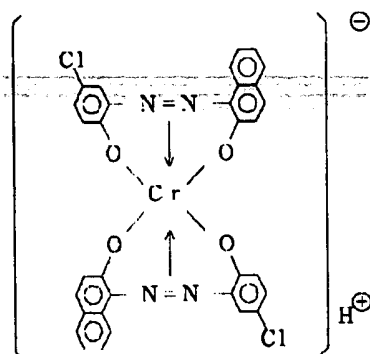
〔外10〕

(8)

特開平5-66608

13
錯体 (I) - 2

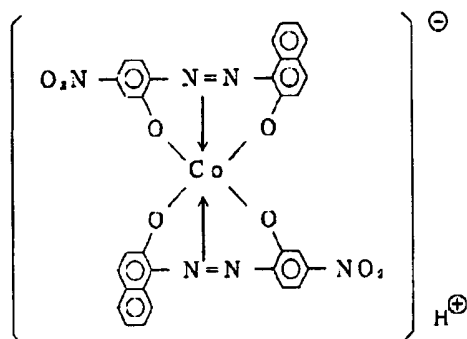
14



[0065]

[外11]

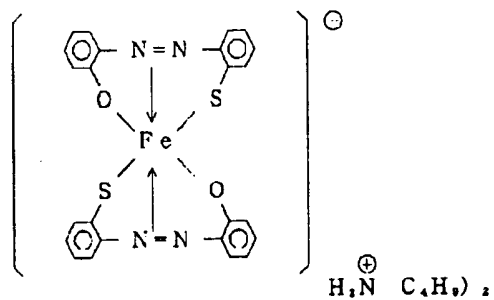
錯体 (I) - 3



[0066]

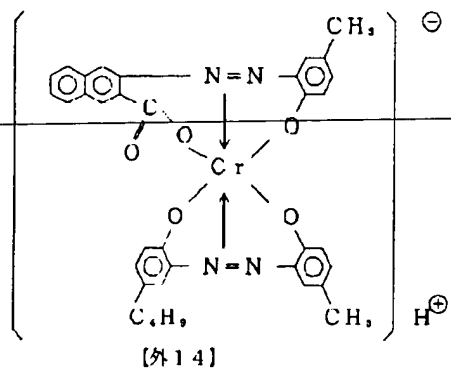
[外12]

錯体 (I) - 4



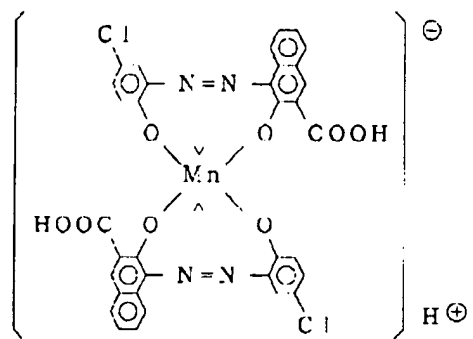
[0067]

40 [外13]



【0068】

錯体 (I) - 6

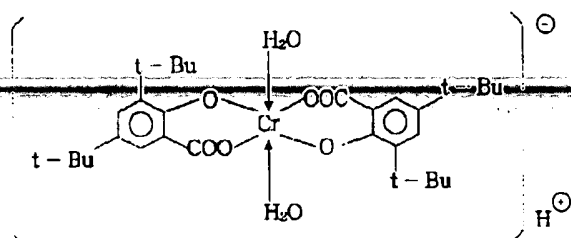


【0069】次に一般式(11)で表わす塩基性有機酸
金属錯体の具体的化合物例を以下に示す。

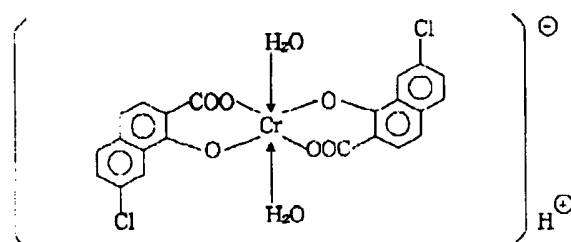
【0070】
[外15]

17
錯体 (II) - 1

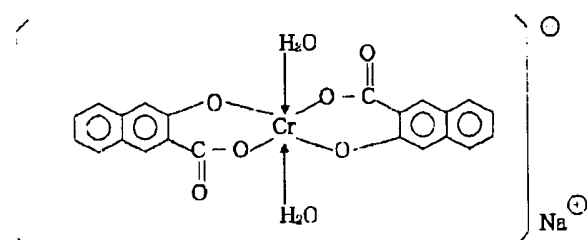
18



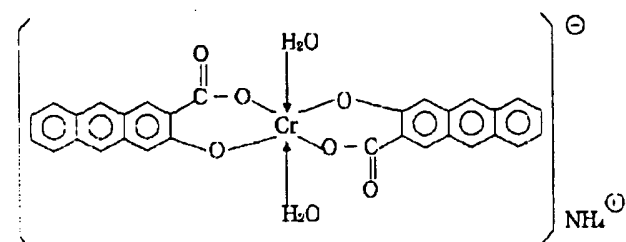
錯体 (II) - 2



錯体 (II) - 3



錯体 (II) - 4

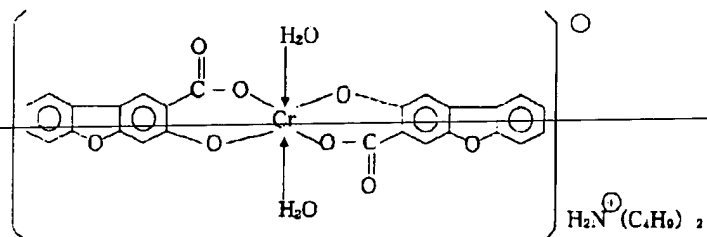


[0071]

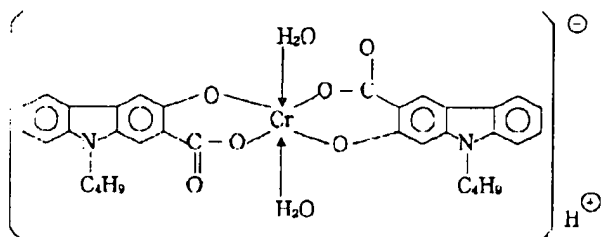
[外16]

19
錯体 (II) - 5

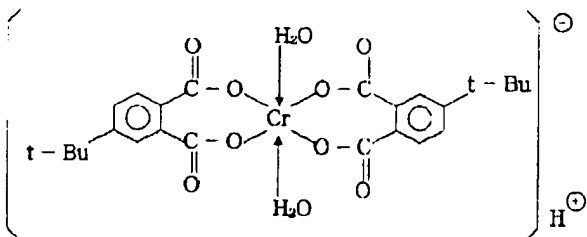
20



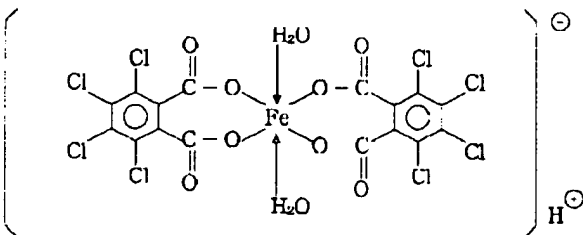
錯体 (II) - 6



錯体 (II) - 7

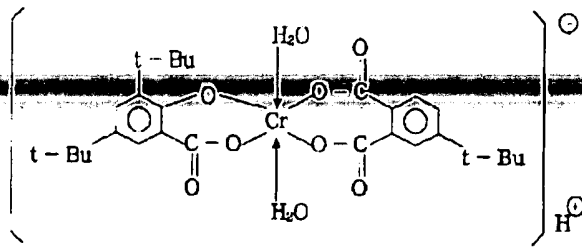


錯体 (II) - 8

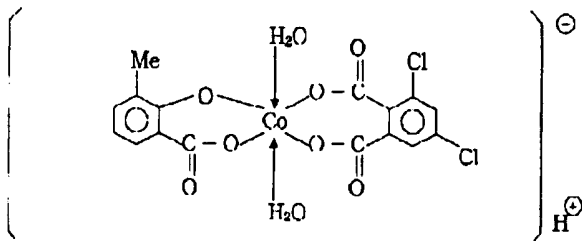


[0072]

[外17]



錯体 [II] - 10



【0073】これらの荷電制御剤は、単独で或いは二種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0074】荷電制御剤の磁性樹脂粒子への添加量は、磁性樹脂粒子の結着樹脂の種類及び磁性粉の種類或いはこれらの含有割合によっても異なるが、結着樹脂に対して0.1乃至10重量%の範囲が好ましい。

【0075】更に、本発明の磁性樹脂粒子に含まれる磁性粉としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等の強磁性体が挙げられる。

【0076】これらの強磁性体は平均粒子が0.05乃至2 μ m、好ましくは0.1乃至0.5 μ mのものが好ましい。

【0077】磁性樹脂粒子中に含有させる量としては結着樹脂を含む樹脂成分100重量部に対して約20乃至200重量部、特に好ましくは結着樹脂を含む樹脂成分100重量部に対し40乃至150重量部が良い。

【0078】10K ϕ e印加での磁気特性が抗磁力20乃至150エルステット(Oe)、飽和磁化50乃至200 emu/g 、及び残留磁化2乃至20 emu/g のものが好ましい。

【0079】熱ロール定着時に離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス及びパラフィンワックスの如きワックス状物

質を、結着樹脂100重量部に対し0.5乃至10重量部を磁性樹脂粒子に加えることも好ましい。

【0080】本発明の磁性トナーには、必要に応じて他の添加剤を加えることができる。

【0081】他の添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤（中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい）；酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）；酸化チタン、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）；ケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズの如き導電性付与剤が挙げられる。更に、トナー粒子と逆極性の白色微粒子または黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0082】図1及び図2を参照しながら、本発明の磁性トナーを好ましく適用し得る画像形成方法を説明する。コロナ帯電器の如き一次帯電器2でアモルファスシリコンドラムの如き感光体1表面を例えば正極性に帯電し、露光5により潜像を形成し、磁性ブレード11と磁石14を内包している現像スリーブ4とを具備する現像器9中の磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤10で該潜像を現像する。現像部において感光ドラム1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び/または直流バイアスの如きバイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から正極性の帯電をすることにより、感光ドラム1表面上の負荷電性

トナー像が転写紙Pの如き転写材上への静電転写される。感光ドラム1から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は定着される。アモルファスシリコンドラムの場合、一次帯電器2に流れる電流値は、600~2000 μ A(より好ましくは、700~1500 μ A)が良い。

【0083】転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器8で除去される。クリーニング後の感光ドラム1は、イレース露光6により除露され、再度、一次帯電器2による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0084】静電像保持体1(感光ドラム)は感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動く。現像剤担持体である非磁性円筒の現像スリーブ4は、現像部において静電像保持体表面と同方向に進むように回転する。現像スリーブ4の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石(マグネットロール)14が回転しないように配されている。攪拌棒13を有する現像器9内の一成分系絶縁性磁性現像剤10は非磁性円筒面上に塗布され、かつ現像スリーブ4の表面と磁性トナー粒子との摩擦によって、磁性トナー粒子はマイナスのトリポ電荷が与えられる。更に鉄製の磁性ドクターブレード11を円筒表面に近接して(間隔50 μ m~500 μ m)、多極永久磁石の二つの磁極位置に対向して配置することにより、現像剤層の厚さを薄く(30 μ m~300 μ m)且つ均一に規制して、現像部における静電像保持体1と現像スリーブ4の間隙よりも薄い現像剤層を非接触となるように形成する。現像スリーブ4の回転速度を調節することにより、現像スリーブ4の表面速度が静電像保持面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。磁性ドクターブレード11として鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部において現像スリーブ4と静電像保持面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段12により印加しても良い。この交流バイアスはfが200~4,000Hz、Vppが500~3,000Vであれば良い。

【0085】現像部分における現像スリーブからの磁性トナー粒子の静電像保持面への転移に際し、静電像保持面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性トナー粒子は静電像側に転移する。

【0086】ドクターブレード11のかわりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて押圧によって現像剤層の厚さを規制し、現像スリー

ブ1に現像剤を塗布しても良い。

【0087】特定な表面改質シリカ微粉末を有する本発明の磁性トナーを使用する場合には、感光体1がアモルファスシリコンドラムであって、一次帯電器2に大容量のコロナ放電電流を流しても、一次帯電器2の放電ワイヤーの汚れを良好に防止または抑制することができる。

【0088】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明を何ら限定するものではない。

【0089】表面改質シリカ微粉末1の調製例

ヒュームドシリカ(比表面積:380m²/g、水分含有量:2.35wt%、嵩密度:26.8g/l)100重量部を高速ミキサーを有する容器に入れ、窒素雰囲気中で8500r.p.m.で攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン20重量部を噴霧し、更に5分間攪拌を続けた後、得られたパウダリーキッドを窒素気流中で200℃で3時間還流攪拌を行なった。その後、常温まで冷却し、表面改質シリカ微粉末1を得た。得られた表面改質シリカ微粉末1は、比表面積が240m²/gであり、疎水率が79%であり、嵩密度が43.5g/lであった。

【0090】表面改質シリカ微粉末2乃至7の調製例

ヒュームドシリカとヘキサメチルジシラザンの添加量を表1に示す如く変更する以外は、表面改質シリカ微粉末1の製造例と同様にして行ない表面改質シリカ微粉末2乃至7を得た。その結果を表1に示す。

【0091】比較用表面改質シリカ微粉末1乃至4の調製例

ヒュームドシリカ及びヘキサメチルジシラザンの添加量を表1に示す如く変更する以外は表面改質シリカ微粉末1の製造例と同様にして行ない比較用表面改質シリカ微粉末1乃至4を得た。その結果を表1に示す。

【0092】比較用表面改質シリカ微粉末5乃至8の調製例

バッチ式で処理した表面改質シリカ微粉末である市販のタラノクス500(タルコ社製)、連続式で処理した市販の表面改質シリカ微粉末R-812(日本アエロジル社製)、市販のR-972(日本アエロジル社製)及びバッチ式で処理した市販の表面改質シリカ微粉末RX-200(デグサ社製)をそれぞれ比較用表面改質シリカ微粉末5乃至8とした。この比較用表面改質シリカ微粉末5乃至8の各種物性値を表1に示す。

【0093】

【表1】

表 1

表面改質シリカ 微粉末No	シリカ微粉末原体			ヘキサメ チルジシ ラザン量 (重量部)	表面改質シリカ微粉末		
	比表面積 (m^2/g)	水分含有量 (重量%)	嵩密度 (g/l)		比表面積 (m^2/g)	疎水率 (%)	嵩密度 (g/l)
1	380	2.35	26.8	20	240	79	40.5
2	320	1.56	35.2	18	224	68	42.4
3	350	3.87	30.1	22	205	86	44.3
4	380	1.85	27.8	20	213	72	39.8
5	480	4.26	23.4	25	286	89	38.5
6	380	0.73	28.4	15	253	63	41.3
7	380	4.65	29.3	25	184	93	47.6
比較用 シリカ微粉末1	200	3.67	33.2	20	132	98	33.1
比較用 シリカ微粉末2	300	5.27	45.3	30	167	96	57.2
比較用 シリカ微粉末3	350	0.46	26.8	20	260	57	45.7
比較用 シリカ微粉末4	380	0.60	27.9	10	172	53	31.0
比較用 ^{*1} シリカ微粉末5	—	—	—	—	225	80~99	75
比較用 ^{*2} シリカ微粉末6	—	—	—	—	260	40~80	50
比較用 ^{*3} シリカ微粉末7	—	—	—	—	110	30~50	50
比較用 ^{*4} シリカ微粉末8	—	—	—	—	150	97~99	40

*1：市販の表面改質シリカ微粉末（クラノクス-500：ヘキサメチルジシラザン）

*2：市販の表面改質シリカ微粉末（R-812：ヘキサメチルジシラザン）

*3：市販の表面改質シリカ微粉末（R-972：ジメチルジクロロシラン）

*4：市販の表面改質シリカ微粉末（RX-200：ヘキサメチルジシラザン）

【0094】実施例1

・スチレン 66.0重量部
 ・ブチルアクリレート 14.0重量部
 ・モノブチルマレート 10.0重量部
 ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.8重量部
 【0095】上記混合物を還流（温度：146~156℃）しているクメン200重量部に4時間かけて滴下し、クメン還流下で溶液重合を完了させ、減圧下で200℃まで昇温させながらクメンを除去した。
 【0096】ここで得られたスチレン-アクリル系共重合体30重量部を、下記の混合物中に溶解し混合溶液とした。

・スチレン 49.0重量部

40 ・ブチルアクリレート 18.0重量部

・モノブチルマレート 3.0重量部

・ジビニルベンゼン 0.3重量部

・ベンゾイルパーオキサイド 0.8重量部

・tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.6重量部

【0097】上記混合溶液に、ポリビニルアルコール部分ケン化物0.15重量部を溶解した水170重量部を加え、激しく攪拌しながら懸濁分散液とした。更に、水100重量部を加え、窒素雰囲気下で置換した反応器に上記懸濁分散液を添加し、約80℃で8時間重合した。重

合終了後、濾別し、充分に水洗して後、脱水乾燥し、スチレン-アクリル系共重合体組成物を得た。

【0098】上記スチレン-アクリル系共重合体組成物100重量部、マグネタイト（平均粒径：0.2 μ 、FeO含有量：26.5重量%）60重量部、化合物例

【11】-1で示される荷電制御剤2重量部及び低分子炭化水素エチレン-プロピレン共重合体3重量部をミキサーで予備混合した後、130℃に温度設定した2軸タイプのエクストルuderで溶融混練した。混練物を放冷後、粗粉砕し、ジェット気流型微粉砕機を用いて微粉砕し、更に、風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径が11.5 μ の黒色磁性樹脂粒子1を得た。

【0099】上記磁性樹脂粒子1に対して、表面改質シリカ微粉末1を0.4重量%添加して磁性トナー1（本発明）を得た。

【0100】この磁性トナー1をアモルファスシリコン感光体ドラムを有し、一次帯電器に約1000 μ Aの電流を流してアモルファスシリコンドラムを帯電している市販の電子写真複写機NP-9800（キヤノン社製）を用いて評価した。アモルファスシリコンドラムにはプラス電荷を有する静電潜像が形成され、磁性トナーはマ

イナスの摩擦電荷を有しており、ノーマル現像で静電潜像を現像した。

【0101】コロナ帯電器の放電ワイヤー汚れは、20万枚耐久後のハーフトーン画像の濃度ムラの程度で評価した。

【0102】耐久時の画像濃度安定性を評価するために連続複写を百万枚行なった。耐久初期から百万枚後も画像濃度は、ほぼ1.40を維持し、画像再現性にも何ら問題もなかった。各種の環境下での安定性を評価する目的で、温度30℃・湿度85%RHの高温環境下でも評価したが画像濃度は1.25で安定していた。更に、温度23℃・湿度5%RHの低温環境下でも評価を行なったが、画像濃度は1.35で安定していた。

【0103】実施例2乃至7及び比較例1乃至8

表面改質シリカ微粉末、該表面改質シリカ微粉末の添加量、荷電制御剤及び該荷電制御剤の添加量をそれぞれ表2に示す通り変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー2乃至7及び比較用磁性トナー1乃至8を調製し、同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0104】

【表2】

表 2

実施例及 比較例	表面改質シリカ微粉末	磁性樹脂粒子への 表面改質シリカ 微粉末の添加 量 (重量%)	荷電 制御剤	結着樹脂100重 量部に対する荷 電制御剤の添加 量 (重量部)	20万枚 後の放 電ワイ ヤ汚 れ	画像温度		
						初期 *2	100万 枚後 *2	高湿度 低下 *3
実施例1	表面改質シリカ微粉末1	0.4	[U] - 1	2	○	1.42	1.40	1.25
実施例2	表面改質シリカ微粉末2	0.8	[U] - 1	3	○	1.40	1.39	1.28
実施例3	表面改質シリカ微粉末3	0.5	[U] - 2	2	○	1.43	1.41	1.27
実施例4	表面改質シリカ微粉末4	0.4	[U] - 2	1	○	1.42	1.42	1.26
実施例5	表面改質シリカ微粉末5	0.4	[U] - 3	4	○	1.38	1.36	1.24
実施例6	表面改質シリカ微粉末6	1.0	[U] - 4	2	○	1.35	1.37	1.22
実施例7	表面改質シリカ微粉末7	0.6	[U] - 2	2	○△	1.36	1.33	1.30
比較例1	比較用表面改質シリカ微粉末1	0.5	[U] - 2	2	×	1.33	1.11	1.16
比較例2	比較用表面改質シリカ微粉末2	0.4	[U] - 2	1	×	1.31	1.15	1.18
比較例3	比較用表面改質シリカ微粉末3	0.5	[U] 1	2	×	1.25	1.04	1.07
比較例4	比較用表面改質シリカ微粉末4	0.4	[U] 1	3	×	1.20	1.02	1.05
比較例5	比較用表面改質シリカ微粉末5	0.4	[U] - 1	2	×	1.34	1.28	1.15
比較例6	比較用表面改質シリカ微粉末6	0.4	[U] - 1	2	×	1.28	1.08	1.09
比較例7	比較用表面改質シリカ微粉末7	0.4	[U] - 1	2	×	1.24	1.03	1.12
比較例8	比較用表面改質シリカ微粉末8	0.4	[U] - 1	2	×	1.26	1.11	1.24

評価

○ : ハーフトーン画像に、ワイヤー汚れに起因するムラがない。
 ○△ : ハーフトーン画像に、ワイヤー汚れに起因するムラが若干ある。
 × : ハーフトーン画像に、ワイヤー汚れに起因するムラが著しい。

*1: 画像温度は、反射温度計を用いて測定。

*2: 常温常湿環境下 (23℃/60% RH) で画出しを行った。

*3: 高湿環境下 (30℃/85% RH) で画出しを行った。

*4: 低湿環境下 (23℃/5% RH) で画出しを行った。

【0105】実施例8

ヒュームドシリカ (比表面積: 380 m² /g、水分含有量: 2.35 wt%、嵩密度: 26.8 g/l) 100重量部を高速ミキサーを有する容器に入れ、窒素雰囲気中で9000 r. p. m. で撹拌しながら、ヘキサメチルジシラザン20重量部を噴霧し、更に5分間撹拌を続けた後、得られたパウダリーキッドを窒素気流下で2

00℃で3時間還流撹拌を行なった。その後、常温まで冷却し、表面改質シリカ微粉末を得た。得られた表面改質シリカ微粉末は、比表面積: 240 m² /g、疎水率: 79%、嵩密度: 43.5 g/lを有していた。

【0106】実施例9乃至14

ヒュームドシリカとヘキサメチルジシラザンの添加量を変更する以外は実施例8と同様に行なった。

【0107】その結果を表3に示す。

【0108】比較例9乃至12

ヒュームドシリカ及びヘキサメチルジシラザンの添加量を夫々変えて実験した結果を表3に示す。

【0109】比較例13乃至16

市販のバッチ式で処理した表面改質シリカ微粉末である
タラノクス-500（タルコ社製）、連続式で処理した*

*表面改質シリカ微粉末R-812（日本アエロジル社製）、R-972（日本アエロジル社製）及びバッチ式で処理した表面改質シリカ微粉末RX-200（デグサ社製）の各種物性値を表3に示す。

【0110】

【表3】

表 3

実施例及び比較例	シリカ微粉末原体			ヘキサメチルジシラザン量 (重量部)	表面改質シリカ微粉末		
	比表面積 (m^2/g)	水分含有量 (重量%)	嵩密度 (g/l)		比表面積 (m^2/g)	疎水率 (%)	嵩密度 (g/l)
実施例 8	380	2.35	26.8	20	240	79	40.5
実施例 9	320	1.56	35.2	18	224	68	42.4
実施例10	350	3.87	30.1	22	205	86	44.3
実施例11	380	1.85	27.8	20	213	72	39.8
実施例12	480	4.26	23.4	25	286	89	38.5
実施例13	380	0.73	28.4	15	253	63	41.3
実施例14	380	4.65	29.3	25	184	93	47.6
比較例 9	200	3.67	33.2	20	132	98	33.1
比較例10	300	5.27	45.3	30	167	96	57.2
比較例11	350	0.46	26.8	20	260	57	45.7
比較例12	380	0.60	27.9	10	172	53	31.0
比較例13 *1	—	—	—	—	225	80~99	75
比較例14 *2	—	—	—	—	280	40~80	50
比較例15 *3	—	—	—	—	110	30~50	50
比較例16 *4	—	—	—	—	150	97~99	40

*1：市販の表面改質シリカ微粉末（タラノクス-500：ヘキサメチルジシラザン）

*2：市販の表面改質シリカ微粉末（R-812：ヘキサメチルジシラザン）

*3：市販の表面改質シリカ微粉末（R-972：ジメチルジクロロシラン）

*4：市販の表面改質シリカ微粉末（RX-200：ヘキサメチルジシラザン）

【0111】実施例15乃至21

モノマーとして、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA 340重量部とポリオキシエチレン化ビスフェノールA 170重量部と、テレフタル酸430重量部とを窒素気流下で昇温し、0.04重量部のジブチル錫オキサ

イドを加えて温度200℃に保って反応させた後、無水1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸60重量部を加えて更に反応させ、ポリエステル樹脂を得た。

【0112】上記ポリエステル樹脂100重量部、マグネタイト60重量部、及び低分子量ポリプロピレン3重

ナー粒子とした。

【0113】この磁性トナー粒子と実施例8乃至14の表面改質シリカ微粉末とを混合して、静電荷像現像用磁性トナーを調製し、アモルファスシリコン感光体ドラムを有する市販の高速複写機（NP-9800キヤノン社製）を用いて評価した。その結果を表4に示す。 *

いる以外は、実施例8乃至15と同様にして静電荷像現像用磁性トナーを調製し、実施例15乃至21と同様に評価した。その結果を表4に示す。

【0115】

【表4】

表4 表面改質シリカ微粉末添加トナーの評価結果

実施例 及び 比較例	トナーへの シリカ添加 量（重量％）	8万枚後の放 電ワイヤー 汚れ	画 像 濃 度 *1			
			*2 初期	*2 10万枚後	*3 高湿環境下 (85% RH)	*4 低湿環境下 (5% RH)
実施例15	0.4	○	1.35	1.34	1.25	1.38
実施例16	0.9	○	1.32	1.28	1.24	1.41
実施例17	0.6	○	1.34	1.31	1.28	1.35
実施例18	0.5	○	1.42	1.38	1.30	1.34
実施例19	0.3	○	1.36	1.37	1.23	1.42
実施例20	1.2	○	1.33	1.23	1.18	1.37
実施例21	0.7	○△	1.34	1.30	1.32	1.20
比較例17	0.4	△	1.32	1.04	1.18	1.05
比較例18	0.5	×	1.28	1.06	1.22	1.07
比較例19	0.4	△	1.22	0.98	1.02	1.28
比較例20	0.5	×	1.18	0.94	1.03	1.26
比較例21	0.4	×	1.26	1.20	1.18	1.18
比較例22	0.4	△	1.24	1.10	1.14	1.03
比較例23	0.4	×	1.25	1.12	1.17	0.98
比較例24	0.4	△	1.28	1.05	1.16	0.96

*1 : 画像濃度は、反射濃度計を用いて測定した。

*2 : 初期及び10万枚後の画像濃度は、いずれも常温常湿環境下（23℃, 60% RH）において画出しを行った。

評価 : ○…優, ○△…良, △…可, ×…不可

【0116】

【発明の効果】本発明の磁性トナーを高速複写機、特にアモルファス・シリコンを感光体ドラムに使用した高速

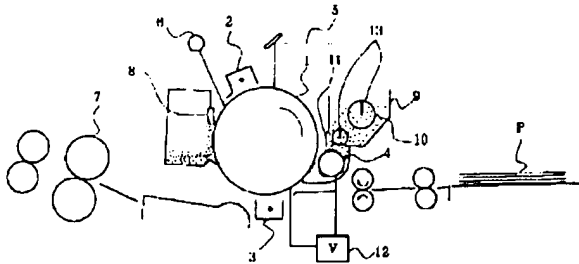
複写機に用いても、表面改質シリカ微粉末に凝集物がなく、適度な疎水率を有しており、磁性樹脂粒子との相互作用が強く、表面改質シリカ微粉末の磁性粒子からの遊

離が押えられ、放電ワイヤー汚れが著しく向上する。更に、表面改質シリカ微粉末の疎水率が60乃至95%の範囲にあるので、耐久時や低温環境下での磁性トナーの帯電量の増加が押えられ、画像濃度の安定した画像再現性の優れた磁性トナーが得られる。

【0-1-17】更に、本発明の製造方法によって得られた表面改質シリカ微粉末は、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、60乃至95%の疎水率及び35乃至55g/lの嵩密度を有するので、通常用いられる成分を含有する二成分系現像剤及び一成分系現像剤中にトナーと共に添加して高速複写機、特にアモルファス・シリコンを使用した高速複写機に使用しても、放電ワイヤー汚れを引き起こさなく、耐久時及び種々の環境下での画像濃度安定性や画像再現性に優れた静電荷現像用現像剤が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



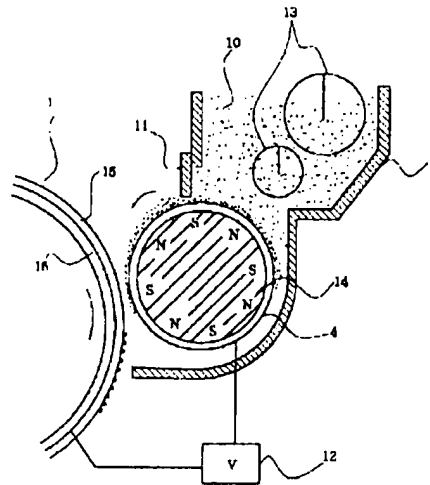
【図1】本発明の磁性トナーを好ましく適用可能な画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】図1に示す装置の現像部の拡大図である。

【符号の説明】

- 1 感光ドラム
- 2 一次帯電器（コロナ帯電器）
- 4 現像スリーブ
- 5 露光
- 6 前露光
- 7 熟ローラ定着装置
- 8 クリーニングブレード
- 10 磁性トナー
- 11 磁性ブレード
- 12 バイアス印加手段
- 13 攪拌手段

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 3 8 1

(72)発明者 出谷 真明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 海野 真

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

